

# (19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# **® Offenlegungsschrift**



**DEUTSCHES** 

**PATENTAMT** 

<sub>®</sub> DE 19731352 A 1

Aktenzeichen:

197 31 352.3

Anmeidetag:

22. 7.97

Offenlegungstag:

5. 3.98

(51) Int. Cl.6: C 09 D 161/32 C 09 D 163/00

C 09 D 167/00 C 09 D 175/00 C 09 D 133/04 C 09 D 5/46 C 09 D 5/03

C 08 L 61/32 B 05 D 7/16 // C09D 161/24, 161/28

(66) Innere Priorität:

196 34 756.4

28.08.96

(71) Anmelder:

Krüger, Alfred, 50389 Wesseling, DE

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Beschichtungsmittel auf der Basis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln und Fluor enthaltenden Aminoplasten sowie deren Verwendung

Lösungsmittelfreie, lösungsmittelhaltige, wasserverdünnbare oder pulverformige Beschichtungsmittel auf der Basis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln sowie ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten und/oder deren carboxylgruppenhaltigen Derivaten, und gegebenenfalls üblichen Zusatz- und Hilfsstoffen, enthalten als Vernetzungsmittel ganz oder teilweise anstelle der vorstehenden Aminoplaste bzw. deren carboxylgruppenhaltigen Derivate Fluor enthaltende Aminoplaste gemäß Beschreibung und Ansprüchen und werden ganz besonders bevorzugt für die Automillackierung, insbesondere zur Herstellung von Klarlack, verwendet.

Abstract (Basic): DE 19731352 A

A coating material (A1) comprises a binder (B) crosslinkable with an aminoplast (C), an at least partially etherified aminoplast (D) and/or carboxyl group-containing derivatives thereof and optional standard additives and processing aids (E). At least some of (D) is replaced by a fluorine-containing derivative (F) thereof, prepared by using fluorine-containing monovalent alcohols (G) in a standard technique based on the use of fluorine-free monovalent alcohols (H) to at least partially etherify aminoplasts. The amount of (G) used for etherification is less than the amount of (H). (D) are optionally reacted with polycarboxylic acid anhydrides. Also claimed are similar coating materials (A2) and (A3).

# Beschreibung

Die Erfindung betrifft lösungsmittelfreie, lösungsmittelhaltige, wasserverdünnbare oder pulverförmige Beschichtungsmittel auf der Basis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemittel (Harze/Polymer) und Fluor enthaltenden Aminoplasten sowie deren Verwendung gemäß der Ansprüche und den nachstehenden Ausführungen. Zu den Ansprüchen wird ausdrücklich bemerkt, telfreie und lösungsmittelhaltige als auch wasserverdünnbare und pulverförmige Beschichtungsmittel um-

Die Erfindung kann aber auch so verstanden werden, daß es sich dabei um die Verwendung definierter Fluor 15 enthaltender ganz oder teilweise veretherter Aminoplaste und/oder deren carboxylgruppenhaltigen Derivate gemäß der Ansprüche und den nachstehenden Ausführungen zur Herstellung von Beschichtungsmitteln han-

Nach der US-40 14 857 werden die dort beschriebenen Addukte durch Transetherifizierung von Poly(alkoxymethyl)melamin, vorzugsweise Hexamethoxymethylmelamin, mit einem Gemisch von definierten einwertigen aliphatischen Perfluoralkoholen (Formel), Ethylenglycol und definierten Polyalkylenglycolen mit zwei Hydroxylgruppen (Formel) in Gegenwart eines Säurekatalvsators unter solchen Temperatur- und Druckbedingungen hergestellt, daß der ursprünglich Polyalkoxymethylmeiamins vollständig oder zumindest weitgehend abgespalten wird (vgl. Anspruch 1 in Verbindung mit Beschreibung Spalte 2, Zeile 9-13; Spalte 3, Zeile 13-18 und Zeile 39-58, ff. Spalte 4, Zeile 1-3 und Zeile 24 - 28).

Demgegenüber sind die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 1 enthaltenen Fluor aufweisenden ganz oder teilweise veretherten Aminoplaste herstellbar ohne den Einsatz von Ethylen-Vernetzungsfähigkeit gegenüber den Addukten der US-40 14 857 mit den in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln enthaltenen Bindemitteln, die zur Vernetzung mit Aminoplasten befähigt sind. Auch die nach den schichtungsmitteln enthaltenen Fluor aufweisenden Aminoplaste weisen eine völlig andere Zusammensetzung als die der US-40 14 857 auf.

Darüberhinaus werden die Addukte der US-40 14 857 zur Wash- und Wear-Ausrüstung von Textilien, z. B. 50 Baumwoll- und/oder Folyestergewebe, verwendet, um diesen dauerhaft auch nach dem Waschen bessere Beständigkeitseigenschaften, z.B. ölabstoßende Eigenschaften zu verleihen (vgl. Beispiele 1 bis 3 und Tabellen I bis III).

Erfindungsgemäße Beschichtungsmittel sind der US-40 14 857 nicht zu entnehmen oder können daraus abgeleitet werden.

Die US-52 42 747 betrifft flexible gasdurchlässige Materialien, Polytetrafluorethylen 60 vorzugsweise (PTFE)-Membranen, deren innere Durchgänge bzw. Poren mit dem Reaktionsprodukt aus dem Ester eines Perfluoralkohols mit 4 bis 24 C-Atomen und mehrwertigen Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen, z. B. Citronensäure, und Melamin-, Harnstoff- und/oder Gly- 65 col-modifiziertem Formaldehydharz beschichtet sind (vgl. Ansprüche und Beispiele).

Das Reaktionsprodukt bildet sich erst in der Be-

schichtung durch Wärmebehandlung. Das verwendete Beschichtungsmittel besteht aus einer Mischung von Estern eines Perfluoralkohols mit 4 bis 24 C-Atomen und einer mehrwertigen Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 6 C-Atomen, z. B. Citronensäure, sowie den vorstehend angeführten Aminoplasten.

Demgegenüber ist ohne weiteres ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weder aus der US-52 42 747 zu entnehmen noch daraus abzuleiten daß der Begriff Beschichtungsmittel sowohl lösungsmit- 10 sind, da sie eine grundsätzlich andere Zusammensetzung aufweisen.

Nach dem Derwent Abstract, Ref. 92-221965/27 zu JP 04-145176 A2 betrifft letztere Beschichtungszusammensetzungen, geeignet zur Metallvorbeschichtung von elektrischen Haushaltsgeräten, auf der Basis von 5-100 Gewichtsteilen eines Fluor-modifizierten Aminoharzes. hergestellt durch Modifizierung von 100 Gewichtsteilen eines Aminoharzes mit 0,1 bis 100 Gewichtsteilen einer Fluor enthaltenden Carbonsäure, und 100 Gewichtsteilen eines Polyester- oder Acrylharzes mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 10000 bis 100000. Die Beschichtungszusammensetzungen werden vorzugsweise zur Vorbeschichtung von Metallen in Kühlschränken und Waschmaschinen etc. eingesetzt und er-25 geben Beschichtungen mit verbesserter Schmutzabweisung ohne Beeinträchtigung des weiteren Verfahrens und der Härte.

Das Fluor-modifizierte Aminoharz wird vorzugsweise durch Reaktion beim Ersetzen von Melaminharz, vorhandene -Veretherungsalkohol, z. B. Methanol, des 30 FC6H4CH2COOH und p-Toluolsulfonsaure in Gegenwart von Cellosolveacetat unter Rühren hergestellt.

> Dem Fachmann ist bekannt, daß p-Toluolsulfonsäure als Veresterungskatalysator eingesetzt wird und die Veresterung der Fluor enthaltenden Carbonsäure mit den Methylolgruppen des Melaminharzes bewirkt, wobei der Veretherungsalkohol abgespalten wird.

Da p-Toluolsulfonsäure nicht nur Veresterungskatalysator, sondern gleichzeitig ein starker Härter für Aminoplaste ist, findet unausweislich eine Polykondensation glycol und Polyalkylengiycoien und behalten so ihre 40 statt, die zu deutlich höherer Viskosität gegenüber dem Ausgangsprodukt führt.

Dagegen sind in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 3 Fluor aufweisende Aminoplaste enthalten, bei deren Herstellung so verfah-Ansprüchen 2 und 3 in den erfindungsgemäßen Be- 45 ren wird, daß ganz oder teilweise veretherte Aminoplaste mit Fluor enthaltenden aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, z. B. Fluorbenzoesäure, 4,5-Difluorphthalsäureanhydrid, unter schonenden Bedingungen ohne Veresterungskatalysator (vgl. nachstehende Ausführungen in der Beschreibung und Anspruch 3) so umgesetzt werden, daß keine oder keine nennenswerte bzw. wesentliche Polykondensation der Aminoplaste erfolgt. Außerdem werden nicht nur Fluor enthaltende Carbonsäuren, sondern auch Fluor enthaltende Polycar-55 bonsäureanhydride wie 4,5-Difluorphthalsäureanhydrid

> Weiter werden die Fluor enthaltenden Aminoplaste gegebenenfalls anschließend mit Polycarbonsäureanhydriden umgesetzt, was der JP 04-1451176 nicht zu ent-

> Die Umsetzung von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten mit Polycarbonsäureanhydriden, z.B. Hexahydrophthalsäureanhydrid, und die Vorteile der Umsetzungsprodukte bei der Herstellung von sauren P lykondensaten für wasserv rdünnbare Einbrennlakke sind in meiner DE-35 37 855 A1/C2 beschrieben.

> Es ist bekannter Stand der Technik, daß ein Fluorgehalt in Bindemitteln bzw. Harzen/Polymeren, z. B. Poly-

tetrafluorethylen ("Teflon"), zu hydrophoben Eigenschaften führt und sogar öl- und wasserabstoßende Eigenschaften resultieren können.

Die hydrophoben Eigenschaften von Fluor-modifizierten Aminoplasten, die Wasserunlöslichkeit bewirkt, wird durch deren anschließende Umsetzung mit Polycarbonsäureanhydriden kompensiert, so daß diese Aminoplaste nach ganz oder teilweiser Neutralisation der Carboxylgruppen auch zur Herstellung von wasserverdünnbaren Beschichtungsmitteln verwendet werden 10 können. Wasserverdünnbare Beschichtungsmittel sind der JP 04-145176 A2 genau so wenig zu entnehmen wie lösungsmittelfreie oder pulverförmige Beschichtungs-

Abgesehen von dem vorstehenden Sachverhalt, ins- 15 besondere in bezug auf Fluor enthaltende Aminoplaste, enthalten die Beschichtungszusammensetzungen der JP 04-145176 A2 Polyester- oder Acrylharze mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 10000 bis 100000, wie bereits ausgeführt.

Demgegenüber werden in Anspruch 3 der vorliegenden Erfindung Beschichtungsmittel mit derart hochmolekularen Polyester- oder Acrylharzen ausgenommen. Da diese zwangsläufig zu Beschichtungsmitteln mit rescher Form, z. B. Spritzauftrag, führen und damit amen, seit mehr als 30 Jahren andauernden Entwicklungen der Lackindustrie in bezug auf umweltschonende Formulierungen, z. B. High Solids, wasserverdünnbare oder pulverförmige Beschichtungsmittel, diametral entgegenste- 30

Die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 1 enthaltenen Fluor aufweisenden Aminoplaste sind herstellbar durch die Mitverwendung von Fluor enthaltenden einwertigen Alkoholen, z. B. 35 3-Fluorbenzylalkohol oder Perfluoralkohole, z, B. 2,2,2-Trifluorethanol, bei der an sich bekannten Veretherung von Aminoplasten durch Fluor-freie einwertige Alkohole. Fluor enthaltende Carbonsäuren werden dabei überhaupt nicht eingesetzt.

Auch bei der Herstellung der in den erfindungsgemä-Ben Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 2 enthaltenen Fluor aufweisenden Aminoplaste werden keine Fluor enthaltenden Carbonsäuren, sondern vielmehr die Halbester aus Fluor enthaltenden einwertigen Alkoholen. z. B. 2,2,2-Trifluorethanol, und Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride verwendet.

Beschichtungsmittel gemäß Oberbegriff der Ansprüche auf der Basis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln (Harze/Polymere) sowie ganz oder teil- 50 weise veretherten Aminoplasten und/oder deren carboxylgruppenhaltigen Derivaten und gegebenenfalls üblichen Zusatz und Hilfsstoffen sind in der Literatureinschließlich der Patentliteratur ausführlich beschriedungszweck besonders geeigneten Bindemittel ist dem Fachmann ebenso geläufig wie die Zusammensetzung der Beschichtungsmittel und die Auswahl von Substraten sowie Auftrag und Härtung der Beschichtungsmittel. Beispielhaft sei auf Standardwerke, z B. Wagner/ 60 Sarx, Lackkunstharze, Carl Hanser Verlag München 1971, H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band I, Verlag W, A. Colomb in der H. Heenemann GmbH, Stuttgart-Berlin 1971, und Band IV 1976 desselben Verfassers, Zeno W. Wicks, Jr., Frank N. Jones und 65 S. Peter Pappas, Organic Coatings: Science and Technology, Volume I und Volume II, Verlag John Wiley & Sons, inc., USA, 1992; Stoye/Freitag, Lackharze, Carl

Hanser Verlag München Wien 1966, Waterborne & Solvent based Acrylics and their End User Applications und Waterborne & Solvent based Epoxies and their End User Applications, edited by Dr. P. Oldring PhD BA et al 5 ..., Sita Technology Limited 1966, London, United Kingdom, hingewiesen.

Bei den mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln handelt es sich nach dem Stand der Technik um solche. die mit Aminoplasten vernetzungsfähige Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, deren Vernetzung mit Aminoplasten seit langem bekannt ist, enthalten. Aber auch andere mit Aminoplasten vernetzungsfähige Gruppen können in diesen Bindemitteln enthalten sein, z. B. Carboxyl-, Amid-Epoxid- oder Carbamatgruppen, z, B. gemäß DE-36 34 780 C2, DE-37 26 956 A1, DE-38 11 497 C2, 'DE-39 29 697 A1, EP-A-0 594 068, WO-94/10212, WO=94/10211 (= EP-0 666 874) oder WO-94/10213 (= EP-0 666 875).

Aufgabe und Ziel der Erfindung werden darin gese-20 hen, Beschichtungsmittel gemäß Ansprüche und den vor- und nachstehenden Ausführungen zur Verfügung zu stellen, die sich infolge des Fluorgehaltes der in den Beschichtungsmitteln enthaltenen Aminoplaste durch verbesserte Eigenschaften, insbesondere erhöhte Waslativ niedrigem Festkörpergehalt in anwendungstechni- 25 ser- und Chemikalienbeständigkeit, Ausbildung von störungsfreien glatten Oberflächen, auszeichnen und sich im allgemeinen analog bekannter Beschichtungsmittel auf der Basis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln und Aminoplasten verwenden lassen.

> Unter analoger Verwendung ist zu verstehen, daß einerseits die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln enthaltenen Fluor aufweisenden Aminoplaste ausreichende Gruppen wie Methylol- und/oder Methylolethergruppen enthalten, um dreidimensionale Vernetzung zu bewirken, und andererseits der Fluorgehalt der Aminoplaste in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Verwendungszweck der Beschichtungsmittel soweit begrenzt ist, daß keine unerwünschten Nebenwirkungen resultieren, z. B. keine Möglichkeit mehr zur Reparaturlackierung von Automobildecklackierungen besteht, weil die lackierten Oberflächen infolge eines zu hohen Fluorgehaltes zu stark öl- und wasserabstoßend sind bzw. eine zu hohe Oberflächenspannung aufweisen. Andererseits kann bei Einschichtlackierungen, z, B. im Bandlackierverfahren, der Fluorgehalt gegebenenfalls höher sein, falls der Reparaturmöglichkeit nur eine untergeordnete Bedeutung zugeordnet wird.

> Die vorstehende Aufgabe wird durch Beschichtungsmittel gemäß Ansprüchen und Beschreibung dadurch gelöst, daß die Beschichtungsmittel definierte Fluor enthaltende ganz oder teilweise veretherte Aminoplaste und/oder deren carboxyl gruppenhaltigen Derivate ent-

Aminoplaste und deren Herstellungsverfahren sowie ben und die Auswahl der für den jeweiligen Verwen- 55 ihre Verwendung sind Stand der Technik und in zahlreichen Veröffentlichungen, beispielsweise den Standard werken J. Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1943, S. 333 bis 418, Wagner/Sarx, Lackkunstharze, Carl Hanser Verlag München 1971, S. 61 bis 80, Stoye/Freitag, Lackharze, Carl Hanser Verlag München Wien 1966, S, 104 bis 126, und zahlreichen Patentschriften so ausführlich und detailliert beschrieben, und dem Fachmann so geläufig, daß sich Wiederholungen erübrigen.

Neben ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten sind auch deren carboxylgruppenhaltigen Derivate Stand der Technik und beispielsweise in den in der DE-

OS 39 29 697 angezogenen Druckschriften beschrieben. Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln nach den Ansprüchen 1 bis 4 enthaltenen Fluor aufweisenden Aminoplaste werden die folgenden Ausführungen gemacht.

In Anspruch 1 definierte Aminoplaste sind herstellbar durch Mitverwendung von Fluor enthaltenden einwertigen Alkoholen, z. B. 2-Fluorethanol, 2-Fluorbenzylalkohol, 2,2,2-Trifluorethanol oder andere einwertige aliphatische Perfluoralkohole, z. B. Handelsprodukte von Pupont (Zonyl Ba-L oder Zonyl BA), von 3M-Company (L-9704 = 1,1-Dihydroheptafluorbutanol), von Asahi Glass oder Hoechst, bei der an sich bekannten Herstellung von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten einwertigen Alkoholen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, z. B. Methanol und/oder Butanol, wobei die Fluor enthaltenden einwertigen Alkohole in untergeordneten Mengen, bezogen auf die Fluor-freien Alkohole, eingesetzt werden, insbesondere in sehr geringer Menge, 2. B. 20 0,01 bis i Gew.-Z. Andererseits ist die Einsatzmenge der Fluor enthaltenden einwertigen Alkohole unter anderen auch von deren Flüchtigkeit beim Aushärten der Aminoplaste abhängig und kann durch den Einsatz hochsiedender Fluor enthaltender einwertiger Alkohole redu- 25 ziert oder verhindert werden.

Da die Veretherung der Aminoplaste stets im sauren Bereich erfolgt, können bei der Mitverwendung von Fluor enthaltenden hochsiedenden einwertigen Alkoholen bei der Herstellung von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten auch die bekannten Umetherungen, z, B. zwischen Methanol und den vorstehenden Fluoralkoholen, stattfinden. Ein praktisch gleichwertiges Herstellungsverfahren wäre die nachträgliche teilweise Umetherung von ganz oder teilweise veretherten 35 Aminoplasten durch die vorstehenden Fluoralkohole unter Einsatz von Veresterungskatalysatoren, z.B. p-Toluolsulfonsäure.

Der höchstmögliche Fluorgehalt der Aminoplaste ist dadurch begrenzt, daß einerseits die Fluor enthaltenden 40 Alkohole nur in untergeordneten Mengen, bezogen auf Fluor-freie Alkohole, eingesetzt werden und andererseits die Verwendung der Aminoplaste als Vernetzungskomponente in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln in Abhängigkeit von deren Verwendung zu be- 45 rücksichtigen ist.

Es ist vorteilhaft, die so hergestellten Aminoplaste mit Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, vorzugsweise Polycarbonsäureanhydride, umzusetzen, wodurch zumindest ein Teil der Veretherungsalkohole chemisch 50 durch ungeklärte Reaktionen gebunden wird.

In Anspruch 2 definierte Aminoplaste sind herstellbar durch Umsetzung von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten, vorzugsweise mit einwertigen  $C_1$ - $C_4$ -Alkoholen ganz oder teilweise veretherte Aminoplaste, 55 insbesondere Harnstoff- und Aminotriazin-Formaldehydharze, z. B. Methoxymethyl(iso)butoxy melamin, Tetramethoxybenzoguanamin, Tetramethoxymethylglycoluril, Tris(methoxymethyl)melamin, ganz besonders bevorzugt Hexamethoxymethylmelamin oder dieses 60 enthaltende Gemische von Aminoplasten, und Halbestern von Fluor enthaltenden einwertigen Alkoholen, z. B. 2-Fluorethanol, 3-Fluorbenzylalkohol, vorzugsweise 2,2,2-Trifluorethanol und/oder andere einwertige aliphatische Perfluoralkohole, z. B. Handelsprodukte ver- 65 schiedener Firmen, z. B. Dupont, z. B. Zonyl Ba-L oder Zonyl BA, 3M Company, z. B. L-9704 (1,1-Dihydroheptafluor butanol), Asahi Glass oder Hoechst, und Dicar-

bonsäuren bzw. deren Anhydride, z. B. Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, wobei der Halbester aus Hexahydropht-5 halsäureanhydrid und 2,2,2,-Trifluorethanol ganz besonders bevorzugt ist, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Fluor-freien Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Methacrylsäureanhydrid, Salicylsäure, Benzoesäure, vorzugsweise Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydride, z. B. Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetranydrohthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, bzw. deren Gemische.

Die Herstellung von carboxylgruppenhaltigen Deridurch Veretherung von Aminoplasten mit Fluor-freien 15 vaten von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten ist, wie bereits ausgeführt, Stand der Technik und beispielsweise in DE-OS 35 37 855 und OS 39 29 697 und den darin angezogenen Druckschriften oder den EP-A-0 544 183, EP-A-0 024 254 und EP-A-0 225 097 beschrieben.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der in Anspruch 2 definierten Aminoplaste durch Umsetzung von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten mit den vorstehend beschriebenen Halbestern aus Dicarbonsäuren und Fluor enthaltenden einwertigen Alkoholen bei erhöhter Temperatur, z. B. 40°C bis zu einer Temperatur, bei der keine oder keine nennenswerte bzw. wesentliche Polykondensation der Aminoplaste erfolgt, vorzugsweise bei Temperaturen von 50 bis 110°C, und kann in der Schmelze oder in Gegenwart organischer Lösungsmittel, z. B. einwertige Alkohole, Toluol, Xylol, vorgenommen werden, die nach der Umsetzung gegebenenfalls auch abdestilliert werden können, z B. unter Vakuum. Die Umsetzungen erfolgen vorzugsweise Dis zu einer Säurezahl von 0 bis 10 des Endproduktes.

Die in Anspruch 3 definierten Aminoplaste sind gekennzeichnet durch ihr Herstellungsverfahren, daß darin besteht, daß ganz oder teilweise veretherte Aminoplaste, insbesondere die in den vorstehenden Ausführungen zu Anspruch 2 bevorzugten Aminoplaste bzw. deren Gemische, und Fluor enthaltende aromatische Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, z. B. Fluorbenzoesäure, 4,5-Difluorpthalsäureanhydrid oder äquivalente Fluor enthaltende Dicarbonsäureanhydride, bei 40°C bis zu einer Temperatur, bei der keine oder keine wesentliche Polykondensation der Aminoplaste erfolgt, vorzugsweise bei Temperaturen von 50 bis 110°C, in der Schmelze oder in Gegenwart organischer Lösungsmittel, z. B. einwertige Alkohole, Toluol, Xylol, die nach der Umsetzung auch abdestilliert werden können, umgesetzt und gegebenenfalls anschließend mit Polycarbonsäure anhydriden umgesetzt werden.

Die Umsetzungen erfolgen vorzugsweise bis zu einer Säurezahl von 0 bis 10 der Umsetzungsprodukte aus den ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten und den Fluor enthaltenden aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Anhydride einschließlich von Fluor enthaltenden Dicarbonsäureanhydriden.

Es ist auch möglich, eine Restsäurezahl der in den Ansprüchen 2 und 3 definierten Aminoplaste durch nachträgliche Umsetzung mit einer sehr geringen Menge in der Größenordnung von 0,01 bis maximal 2 Gew.-%, bezogen auf Aminoplast, von Epoxidverbindungen, z, B. Monoepoxidverbindungen oder Polyepoxiden, z. B. Diepoxide auf der Basis von Bisphenol A, handelsübliche aliphatische oder cycloaliphatische Epoxidharze, zu beseitigen.

Die bei der Herstellung der in den Ansprüchen 1 bis 3

definierten Aminoplaste gegebenenfalls mitverwendeten Fluor-freien Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, z. B. Hexahydrophthalsäureanhydrid, können zwar grundsätzlich zusammen mit den Fluor enthaltenden beanspruchten Verbindungen eingesetzt werden, doch wird dabei vorzugsweise so verfahren, daß die Umsetzung der ganz oder teilweise veretherten Aminoplaste mit den Fluor-freien Carbonsäuren bzw. deren Anhydride erst nach der Umsetzung der ganz oder teilweise veretherten Aminoplaste mit den beanspruchten Fluor- 10 verbindungen bis zu einer Säurezahl von 0 bis 10 vorgenommen wird, wodurch sichergestellt wird, daß in den Ansprüchen 2 und 3 definierte Aminoplaste praktisch so gut wie keine nicht umgesetzten Säuren Fluorverbingen Derivate dieser in den Ansprüchen 1 bis 3 definierten Aminoplaste Carboxylgruppen aufweisen, z. B. eine Säurezahl von 10 bis 200, vorzugsweise von 30 bis 100,

Es ist ohne weiteres verständlich, daß der optimale 20 Fluorgehalt der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln enthaltenen Fluor aufweisenden Aminoplaste bzw. deren carboxylgruppenhaltigen Derivaten nicht nur von der Auswahl der Komponenten (Aminoplaste/Fluorverbindungen/gegebenenfalls Fluor-freie 25 Carbonsäuren bzw. deren Anhydride bzw. Polycarbonsäureanhydride) abhängt, sondern auch die Verwendung als Vernetzungskomponente in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung und deren Verwendung zu berück- 30 sichtigen ist, so daß Prozentangaben dazu entbehrlich sind. Hierzu wird auf die entsprechenden vorstehenden Ausführungen (S. 4) hingewiesen, insbesondere auf die analoge Verwendung der Fluor enthaltenden Aminoplaste zu Fluor-freien Aminoplasten in den erfindungs- 35 gemäßen Beschichtungsmitteln, wobei die Aminoplaste bekanntermaßen dreidimensionale Vernetzung bewir-

Bei etwaigem relativ hohen Fluorgehalt der in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln enthaltenen 40 Fluor aufweisenden Aminoplaste bzw. deren zarboxylgruppenhaltigen Derivate können außerdem auch noch Fluor-freie Aminoplaste enthalten sein, so daß der optimale Fluorgehalt der Vernetzungskomponente Aminoplaste auch durch einfaches Mischen von Fluor enthal- 45 tenden mit Fluor-freien Aminoplasten eingestellt wer-

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Beschichtungsmittel, die wärmehärtbar sind und als mit Aminoplasten vernetzbare Bindemittel hydroxylgruppenhaltige 50 Polyeter und/oder Polyurethane und/oder Polyesterurethane und/oder Polyurethanpolyole und/oder Acrylcopolymerisate enthalten.

Erfindungsgemäße Beschichtungsmittel, vorzugsweise Pulverlacke, können auch als mit Aminoplasten ver- 55 netzbare Bindemittel Epoxidharze, z B. bei Raumtemperatur feste Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol A, modifizierte Epoxidharze, z. B. Epoxidpolyaddukte gemäß meinen DE-OS/PS 17 95 852 oder DE-OS/ PS 17 45 035 (Modifizierungsmittel z. B. Benzoesäure, 60 Hydroxybenzoesäure, Nicotinsäure, Aminobenzoesäure oder Halbester aus cyclischen Polycarbonsäuren und einwertigen Alkoholen; gegebenenfalls zusätzlich Fettsäuren), mit Phosphorsäure oder Aminen modifizierte Epoxidharze, z. B. gemäß EP-0 526 991 B1, mit Fettsäu-65 ren oder anderen Carbonsauren oder Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydride modifizierte bzw. kettenverlängerte Epoxidharze, insbesondere fettsäuremodifizierte

Epoxidharze ("Epoxidharzester"), oder epoxidgruppenund hydroxylgruppenhaltige Acrylcopolmverisate sowie Fluor enthaltende carboxylgruppenhaltige Derivate von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten enthalten. Der Vorteil besteht dabei darin, daß die Carboxylgruppen dieser Aminoplast-Derivate nach dem Auftrag des Beschichtungsmittels auf eine Unterlage (Substrat) in der Wärme, z B. beim Einbrennen, z. B. bei 130 bis 180°C, durch die bekannte Epoxy-/Carboxy-Reaktion mit den Epoxidgruppen dieser mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln vernetzen, während außerdem gleichzeitig die Vernetzung über die Methylolether- bzw. Methylolgruppen der Aminoplaste verläuft, wobei Hydroxylgruppen dieser mit Aminoplasten verdungen enthalten, während die carboxylgruppenhalti- 15 netzbaren Bindemittel bevorzugt gegenüber Epoxidgruppen mit den Methylolether- bzw. Methylolgruppen der Aminoplaste reagieren. Diese parallel verlaufenden Vernetzungsreaktionen führen zu ausgezeichneten Beschichtungen bzw. Überzügen.

Erfindungsgemäße Beschichtungsmittel können auch zusätzlich weitere Vernetzungsmittel, z.B. Fluor-freie Aminoplaste, vorzugsweise reversibel geblockte Poly-Isocyanate, insbesondere diejenigen, die in Journal of Coatings Technology, März 1995, Vol. 67, No. 842, Seite 33-40, und in Farbe & Lack, Heft Juli 1996, Seite 51-58, beschrieben sind, z. B. mit Methanol geblocktes Tetramethylxylylendiisocyanat oder mit 3,5-Dimethylpyrazol und 1,2,4-Triazol mischblockiertes trimerisiertes isophorondiisocyanat, oder bei Raumtemperatur lagerstabile Polyisocyanate mit latenten NCO-Gruppen auf der Basis von Uretdionen bzw. dimerisierten Diisocvanaten, enthalten.

Bei der Formulierung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann man von üblichen Gewichtsverhältnissen der mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln und den ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten und/oder deren carboxylhaltigen Derivaten ausgehen. Beispielsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln zu Aminoplasten im allgemeinen bei wärmehärtbaren Beschichtungsmitteln wie Einbrennlacken 50:50 bis 90:10g insbesondere 60:40 bis 85:15, und liegt meistens im Bereich von 70:30, Bei säurehärtenden Beschichtungsmitteln oder wärmehärtbaren Beschichtungsmitteln mit relativ hohem Gehalt an Säurekatalysator zur beschleunigten Wärmehärtung, z. B. bei der Lackierung von Spanplatten oder Dekorfolien dafür, liegt der Gewichtsanteil der Aminoplaste dagegen meist deutlich darunter und beträgt im allgemeinen höchstens 50% des Gesamtbindemittelgehalts.

Für den Fachmann besteht der Vorteil bei der Formulierung erfindungsgemäßer Beschichtungsmittel nun darin, daß nur wenige Versuche erforderlich sind, um die bekannten Fluor-freien Aminoplaste bzw. deren carboxylgruppenhaltigen Derivate ganz oder teilweise durch die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln enthaltenen Fluor aufweisenden Aminoplaste bzw. deren carboxylgruppenhaltigen Derivate auszutauschen. Es ist bekannt, daß dabei umweltfreundliche Beschichtungsmittel, z. B. wasserverdünnbare oder pulverförmige Beschichtungsmittel, im Vordergrund des Interesses stehen, nicht aber lösungsmittelhaltige bzw. lösungsmittelverdünnbare Beschichtungsmittel mit ho-Lösungsmittelgehalt, JP 04-145176 A2.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel besteht darin, daß die darin enthaltenen Fluor aufweisenden Aminoplaste bzw. deren carboxylgruppenhaltigen Derivate Fluor in der äußeren Schale ihrer Struktur vorzugsweise Perfluoralkylgruppen, insbesondere Trifluormethylgruppen, enthalten, wodurch die bekannte oberflächenaktive Wirkung von Fluor bereits durch einen relativ geringen Fluorgehalt dieser Aminoplaste bzw. deren carpoxylgruppenhaltigen Derivate in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln zum Tragen kommt und überdies auch einen wirtschaftlichen Anreiz bedeutet.

Erfindungsgemäße Beschichtungsmittel zeichnen sich 10 teile. bei entsprechender Zusammensetzung dadurch aus, daß sie die unabdingbare Forderung üblicher Beschichtungsmittel, z, B. Automobillacke, nach deren Überlakkierungs- bzw. Reparaturlackierungsmöglichkeit erfül-

Wasserverdünnbare erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthalten vorteilhafterweise carboxylgruppenhaltige Derivate von Fluor enthaltenden Aminoplasten, da die Carboxylgruppen dieser Aminoplaste nach ganz oder teilweiser Neutralisation mit Aminen, der 20 durch den Fluorgehalt bewirkten Hydrophobierung entgegenwirken und gute Wasserverdünnbarkeit dieser Aminoplaste in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln resultiert.

Pulverlacke auf der Basis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln und Aminoplasten sind Stand der Technik und beispielsweise in EP-0 453 730 B1 und WO-95/21898 oder Powder Coatings, August 1994, S. 2 bis 3, unter Powderlink 1174 powder coatings beschrie-

Erfindungsgemäße Pulverlacke enthalten vorzugsweise Fluor aufweisende Aminoplaste bzw. deren carboxylgruppenhaltige Derivate, bei deren Herstellung von Hexamethoxymethylmelamin oder dieses enthaltende Gemische von Aminoplasten z. mit Tetrame- 35 thoxymethylbenzoguanamin, Tetramethoxymethylglycoluril (Powderlink 1174), Tris(methoxymethyl)melamin (vgl. Seite 6, Abs. 2), ausgegangen wurde. Der Vorteil besteht dabei darin, daß durch den Gehalt von Hexamethoxymethylmelamin in diesen Gemischen der Schmelz- 40 punkt pulverförmiger Aminoplaste, z. B. Tris(methoxymethyl)melamin, erniedrigt wird, was sich In vereinfachter Herstellung und bei der Filmbildung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel nach deren Auftrag auf ein Substrat günstig auswirkt (niedrigere Filmbil- 45 dungstemperatur, verbesserter Verlauf), und außerdem Hexamethoxymethylmelamin, modifiziert durch die beschriebenen Fluorverbindungen, auf einfache Art und Weise in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln Integriert ist.

Erfindungsgemäße Beschichtungsmittel sind bei entsprechender Zusammensetzung besonders geeignet für die Beschichtung von Spanplatten oder von Dekorfolien dafür, für das Bandlackierverfahren (Coil-Coating) und Benlackierung von Konserven- oder Getränkedosen, sowie für die Automobillackierung, insbesondere zur Herstellung von transparentem Decklack oder Klarlack für das Mehrschichtlackierverfahren, bei dem auf eine farbgebende pigmentierte Basisschicht nach deren An- 60 oder Vortrocknung ein transparenter Decklack oder Klarlack, z. B. Pulverklarlack, aufgetragen und gemeinsam mit der Basisschicht eingebrannt wird.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gegebenenfalls auch übliche Zu- 65 dung verformen läßt. satz- und Hilfsstoffe bzw. Additive, z. B. Rheologiehilfsmittel. Vernetzungskatalysatoren, z B. organische Metallverbindungen, z. B. Dibutylzinndilaurat, Metallchela-

te, Säurekatalysatoren und/oder UV-Absorber und HALS (Hindered Amine Light Stabilisator)-Verbindungen, enthalten. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel auch pigmentiert

In Ergänzung von Beschreibung und Ansprüchen dienen die nachstehenden Beispiele der weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Die angegebenen Teile sind Gewichts-

## Herstellung des Fluor enthaltenden Aminoplasts F 10

In einer üblichen Apparatur werden 100 Teile Hexa-15 methoxymethylmelamin bei 90 bis 100°C mit 10 Teilen <sup>2</sup>-Fluorbenzoesäure bis zur Säurezahl von 5,4 umbesetzt. Das Endprodukt ist ein wasserhelles bei Raumtemperatur fließfähiges Weichharz.

# Herstellung des Fluor enthaltenden Aminoplasts F 31

In einer üblichen Apparatur werden 60 Teile Hexamethoxymethylmelamin bei 50°C mit 1 Teil 4,5-Difluorphthalsäureanhydrid vermischt, weiter erwärmt und bei 90 bis 100°C bis zur Säurezahl unter 2 umgesetzt. Es resultiert ein farbloses, bei Raumtemperatur noch fließfähiges Weichharz.

## Herstellung des Fluor enthaltenden Aminoplasts F 33

In einer üblichen Apparatur werden 100 Teile Hexamethoxymethylmelamin bei 50°C mit 11 Teilen des Halaus Hexahydrophthalsäureanhydrid 2,2,2-Trifluorethanol vermischt, weiter erwärmt und bei 94°C unter Freiwerden von Abspaltprodukten (Formaldehyd, Methanol, Wasser) bis zur Säurezahl unter 7 umgesetzt. Es resultiert ein farbloses, bei Raumtemperatur noch fließfähiges Weichharz.

# Herstellung des Fluor enthaltenden Aminoplasts F 34

In einer üblichen Apparatur werden 100 Teile Hexamethoxymethylmelamin auf 110°C erwärmt und im Verlauf von 2,5 Stunden 2,7747 Teile des Halbesters aus Hexahydrophthalsäureanhydrid und 2,2,2-Trifluorethanol zudosiert. Danach werden 0,115 Teile Zinkacetat-Dihydrat zugefügt und weiter bis zur Säurezahl unter 2 umgesetzt (Abspaltprodukte Formaldehyd, Methanol, Wasser). Es resultiert ein farbloses, bei Raumtempera-50 tur leicht fließfähiges Weichharz.

#### Beispiel 1

100 Teile einer 83%igen Lösung des carboxyl- und für die Lackierung von Verpackungsbehältern, z. B. Au- 55 hydroxylgruppenhaltigen Polyesters D gemäß DE-PS 38 11 497 in einem Lösungsmittelgemisch aus Butylglycol und n-Butanol im Gewichtsverhältnis 5:2 werden mit 25 Teilen des Fluor enthaltenden Aminoplasts F 10 und 42 Teilen Xylol vermischt. Festkörpergehalt ca. 64,6 Gew.-%, Viskosität 88s/DIN 4mm/21°C. Nach dem Auftrag auf entfettetes Stahlblech in einer Trockenfilmschichtdicke von ca. 10 µm wird 15 min/160°C ingebrannt. Es resultiert ein farbloser glänzender härtelastischer Überzug, der sich um die Blechstärke ohne Rißbil30

55

# Beispiel 2

60 Teile der in Beispiel 1 verwendeten Polyesterlösung werden mit 6 Teilen 2-(Dimethylamino)-ethanol neutralisiert und mit 9 Teil n entsalztem Wasser verdünnt. Danach wird mit 15 Teilen des auf 60°C erwärmten Fluor enthaltenden Aminoplastes F 10 vermischt und mit 90 Teilen entsalztem Wasser verdünnt, worauf 6 Teile eines oberflächenaktiven Mittels auf Acrylcopolymerisatbasis zugemischt werden. Die wäßrige Disper- 10 sion hat einen errechneten Festkörpergehalt von c%. 36,1 Gew.-%, einen pH-Wert um 8,7 und eine Viskosität von 66s/DIN 4mm/21 C. Auftrag auf entfettetes Stahlblech, Trockenfilmschichtdicke ca. 20 µm, Einbrennen 15min/160°C. Es resultiert ein farbloser glänzender 15 hartelastischer Überzug, der sich um die Blechstärke ohne Rißbildung verformen läßt.

# Beispiel 3

100 Teile der in Beispiel 1 verwendeten Polyesterlösung werden mit 28 Teilen einer 87%igen Lösung des Fluor enthaltenden Aminoplasts F 31 in Butanol und 42 Teilen Xylol vermischt. Der fast farblose Lack hat eine Viskosität von 52s/DIN 4mm/23 C. Nach dem Auftrag 25 auf Aluminiumblech in einer Trockenfilmschichtdicke von ca. 5 μm und einem Einbrennen von 15min/180°C resultiert ein hochglänzender farbloser hartelastischer Überzug, der sich um die Blechstärke ohne Rißbildung verformen läßt.

# Beispiel 4

100 Teile der in Beispiel 1 verwendeten Polyesterlösung werden mit 32 Teilen einer 80%igen Lösung des 35 Fluor enthaltenden Aminoplasts F 33 in Butanol und 38 Teilen Xylol vermischt. Das fast farblose Beschichtungsmittel nat eine Viskosität von 51s/DIN 4mm/22°C. Nach dem Auftrag auf entfettetes Stahlblech in einer Trokkenfilmschichtdicke von ca. 25 μm wird 15 min/160°C 40 eingebrannt. Es resultiert ein hochglänzender farbloser hartelastischer Überzug.

# Beispiel 5

100 Teile der in Beispiel 1 verwendeten Polyesterlösung werden mit 30 Teilen einer 83%igen Lösung des Fluor enthaltenden Aminoplasts F 34 und 40 Teilen Xylol vermischt. Der fast farblose Lack hat eine Viskosität von 51s/DIN 4mm/23°C. Nach dem Auftrag auf entfet- 50 tete Stahlbleche in einer Trockenfilmschichtdicke von ca. 30 µm wird 10 min/160°C oder 20 min/150°C oder 25 min/140°C eingebrannt. Es resultiert ein hochglänzender farbloser hartelastischer Überzug.

# Beispiel 6

45 Teile der in Beispiel 1 verwendeten Polyesterlösung, 30 Teile der in Beispiel 5 verwendeten Aminoplastlösung, 70 Teile der Acrylcopolymerisatlösung B 60 gemäß DE-PS 38 11 497 und 40 Teile Xylol werden zu einem fast farblosen Überzugsmittel vermischt; Viskosität 43s/DIN 4mm/23°C. Auftrag, Einbrennen und Überzug analog Beispiel 5.

# Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel auf der Basis von mit Ami-

noplasten vernetzbaren Bindemitteln sowie ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten und/oder deren carboxylgruppenhaltigen Derivaten, und gegebenenfalls üblichen Zusatz- und Hilfsstoffen, dadurch gekennz ichnet, daß sie ganz oder teilweise anstelle der vorstehenden Aminoplaste bzw. deren carboxylgruppenhaltigen Derivate Fluor enthaltende ganz oder teilweise veretherte Aminoplaste und/oder deren carboxylgruppenhaltige Derivate, herstellbar durch Mitverwendung von Fluor enthaltenden einwertigen Alkoholen bei der an sich bekannten Herstellung von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten durch Veretherung mittels Fluor-freier einwertiger Alkohole, wobei die Fluor enthaltenden Alkohole In untergeordneten Mengen, bezogen auf Fluor-freie Alkohole, eingesetzt werden und gegebenenfalls anschließend mit Polycarbonsäureanhydriden umgesetzt wird, ent-

2. Beschichtungsmittel auf der Basis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln sowie ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten und/oder deren carboxylgruppenhaltigen Derivaten, und gegebenenfalls üblichen Zusatz- und Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie ganz oder teilweise anstelle der vorstehenden Aminoplaste bzw. deren carboxyigruppenhaltigen Derivate Fluor enthaltende ganz oder teilweise veretherte Aminoplaste und/oder deren carboxylgruppenhaltige Derivate, herstellbar durch Umsetzung von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten und Halbestern von Fluor enthaltenden einwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride, gegebenenfalls unter Mitverwendung oder anschließende Umsetzung mit Fluor-freien Carbonsäuren bzw. deren Anhydride einschließlich von Polycarbonsäureanhydriden, enthalten.

3. Beschichtungsmittel auf der Basis von mit Aminoplasten vernetzbaren Bindemitteln sowie ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten und/oder deren carboxylgruppenhaltigen Derivaten, und gegebenenfalls üblichen Zusatz- und Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie ganz oder teilweise anstelle der vorstehenden Aminoplaste bzw. deren carboxylgruppenhaltigen Derivate Fluor enthaltende ganz oder teilweise veretherte Aminoplaste und/oder deren Carboxylgruppenhaltige Derivate, hergestellt durch Umsetzung von ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten und Fluor enthaltenden aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Anhydride und/oder aromatischen Fluor enthaltenden Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride, bei 40°C bis zu einer Temperatur, bei der keine oder keine wesentliche Polykondensation der Aminoplaste erfolgt, gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösungsmittel, und gegebenenfalls anschlie-Bend mit Polycarbonsäureanhydriden umgesetzt, enthalten, ausgenommen Beschichtungsmittel mit einem Gehalt von Polyester- und/oder Acrylharzen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 10000 bis 100000.

4. Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Epoxidharze und/oder modifizierte Epoxidharze, insbesondere fettsäuremodifizierte Epoxidharze, oder epoxidgruppen- und hydroxylgruppenhaltige Acrylcopolymerisate sowie carboxylgruppenhaltige Derivate von Fluor aufweisenden ganz oder teilweise veretherten Aminoplasten gemäß der Ansprüche 1 bis 3 enthalten.

5. Verwendung der Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Beschichtung von Spanplatten oder von Dekorfolien dafür oder zur Beschichtung von Verpackungsbehältern oder zur Beschichtung im Bandlackierverfahren oder für die Automobillackierung, insbesondere zur Herstellung einer transparenten oder farblosen Decklackschicht (Klarlackschicht) im Mehrschichtlackierverfahren, 10 bei dem auf eine farbgebende pigmentierte Basis-schicht nach deren An- oder Vortrocknung ein transparenter Decklack oder Klarlack aufgetragen und gemeinsam mit der Basisschicht eingebrannt

20

15

25

30

35

40

45

50

55

60

65